Eine

neue Synthese von Derivaten

des

Trimethylens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

Hohen philosophischen Facultät

der kgl. Ludwigs-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Eduard Buchner.

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1888.

Eine

neue Synthese von Derivaten

des

Trimethylens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

Hohen philosophischen Facultät

der kgl. Ludwigs-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Eduard Buchner.

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1888.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Adolph von Baeyer für das gütige Interesse, welches er dieser Arbeit entgegengebracht hat, sowie Herrn Privatdocenten Dr. Theodor Curtius für seine Anregung und Unterstützung den wärmsten Dank auszusprechen.

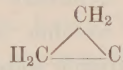
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548316_0238

Im Jahre 1881 hat August Freund durch Einwirkung von Natrium auf Trimethylenbromid einen Kohlenwasserstoff dargestellt[1]), dessen Analyse zur empirischen Formel C_3H_6 führte. Das Verhalten der Verbindung gegen Brom und gegen Jodwasserstoff lieferte den Beweis, dass dieselbe mit dem gewöhnlichen Propylen nicht identisch sei. Die Annahme einer Constitutionsformel

$$CH_3 - CH_2 - CH =$$

liess sich gegenüber der Bildung von symmetrischem Propylenbromid bei der Einwirkung von Brom nicht aufrecht erhalten. So stellte denn Freund für die neue Verbindung, welche er mit Rücksicht auf ihre Entstehung Trimethylen benannte, folgendes Schema auf:



Die Untersuchungen von Gustavson[2]), der eine vereinfachte Darstellungsmethode des Kohlenwasserstoffs auffand, von G. Wagner[3]), welcher die Beständigkeit desselben gegen Permanganat nachwies, endlich von Tornöe[4]), dem wir eine Moleculargewichtsbestimmung verdanken, haben die Annahme Freund's in jeder Hinsicht gerechtfertigt.

1) Monatsh. f. Chem. 1881. 642 u. 1882. 625.
2) Journ. f. prakt. Chem. (2) 36. 300.
3) Ber. d. d. chem. Ges. XXI. 1236.
4) Ber. d. d. chem. Ges. XXI. 1282.

Trimethylen ist demnach der einfachste von allen Kohlenwasserstoffen mit ringförmig verbundenen Kohlenstoffatomen (Aethylen kann füglich nicht als solcher betrachtet werden). Seine chemische Constitution ist leicht verständlich und keiner Missdeutung fähig. Die nahen Beziehungen dieses Körpers zu dem direkt aus Benzol dargestellten Hexahydrobenzol sind durch Untersuchungen von Baeyer's[1]) sicher erwiesen, Hexahydrobenzol ist einfach identisch mit Hexamethylen. So gibt denn die Erforschung der Eigenschaften des Trimethylens eine wichtige Handhabe für die Ergründung des Aufbaues der complicirteren Atomringe.

Von Derivaten des Trimethylens sind einige Carbonsäuren bereits mittels der Einwirkung von Natriumacetessigester und von Natriumäthylmalonat auf zweifach gebromte Kohlenwasserstoffe und Fettsäuren durch J. H. Perkin jun.[2]) sowie auch von Conrad und Guthzeit[3]) dargestellt worden. Der von Fittig[4]) und seinen Schülern erhobene Einwurf, dass diese Synthesen nur zu ungesättigten Verbindungen, nicht aber zu Trimethylenderivaten führen, ist durch die weiteren Untersuchungen Perkin's abgewiesen worden und dürfte kaum mehr Anhänger finden. In neuerer Zeit kam dagegen noch eine dritte denkbare Constitution für diese Körper zur Discussion, an welcher sich besonders auch A. Michael[5]) betheiligte. Darnach sollen dieselben einen sauerstoffhaltigen Kern besitzen, also Derivate des Furfurans sein.

1) Ber. d. d. chem. Ges. XIX. 1798.

2) Ber. d. d. chem. Ges. XVI. 2136 u. ff. Journal of the chem. Soc. 1885. I. 801. Die Reaction zwischen Aethylenbromid und Natriummalonester wurde etwas früher schon von Fittig und Röder (Ber. d. d. chem. Ges. XVI. 372) beschrieben, das Produkt aber als Vinylmalonsäure aufgefasst.

3) Ber. d. d. chem. Ges. XVII. 1185.

4) Ann. Chem. Pharm. 227. 25.

5) Journ. f. prakt. Chem. (2) 37. 489.

Diese Anschauung verdient, was die mit Hülfe von Ketonsäureäthern dargestellten Verbindungen, die Abkömmlinge des Acetyl- und Benzoyltrimethylens nach Perkin, betrifft, alle Aufmerksamkeit, wenngleich auch hier einige Reactionen dagegen sprechen (so die Einwirkung von Hydroxylamin und von Phenylhydrazin)[1]). Die Synthesen mittels Malonsäureäther können aber, nachdem die Bildung ungesättigter Verbindungen durch die Eigenschaften der Produkte ausgeschlossen ist, wohl nur zu Trimethylenderivaten führen[2]). Der sicherste Beweis, die Isolirung von freiem Trimethylen aus einem der Körper ist allerdings noch nicht erbracht, da die mangelhafte Ausbeute der Synthesen Perkin's solchen Versuchen hindernd im Wege stand.

Im Folgenden ist nun eine neue Methode zur Darstellung von Verbindungen beschrieben, welche nach ihrer Entstehung und ihren Eigenschaften als Abkömmlinge des Trimethylens betrachtet werden müssen. Die Ausbeute ist hiebei eine gute und lässt die Hoffnung zu, dass es gelingen wird, den Zusammenhang zwischen diesen Körpern und dem Trimethylen direkt zu beweisen.

Vor einigen Jahren haben Th. Curtius und der Verfasser gezeigt, dass sich Diazoessigäther unter Stickstoffaustritt mit aromatischen Kohlenwasserstoffen vereinigt[3]), z. B.

$$C_6H_6 + N_2CH \cdot CO_2C_2H_5 = C_7H_7CO_2C_2H_5 + N_2.$$

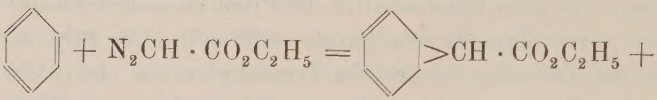
---

1) Ber. d. d. chem. Ges. XIX. 1247. 2561.

2) Für Tetramethylenmonocarbonsäure (welche auf analogem Wege wie diese Trimethylenverbindungen entsteht) ist die Existenz des viergliedrigen Kohlenstoffringes gegenüber Michael, der diese Säure ebenfalls von einem sauerstoffhaltigen Kern ableiten möchte, durch Untersuchungen von M. Freund und E. Gudemann (Ber. d. d. chem. Ges. XXI. 2692) von neuem wahrscheinlich gemacht worden.

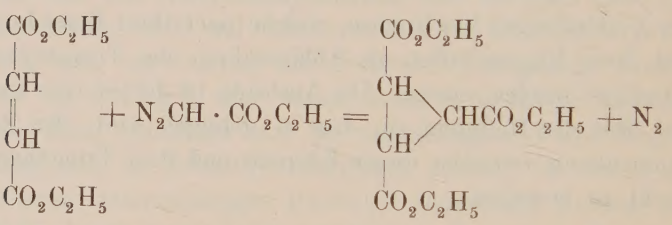
3) Ber. d. d. chem. Ges. XVIII. 2377.

Die hierdurch entstehenden stickstofffreien Säureäther sind gänzlich verschieden von den erwarteten Verbindungen, z. B. der Körper $C_7H_7CO_2C_2H_5$ von Phenylessigäther, und besitzen eine noch nicht aufgeklärte Constitution. Wenn die Vermuthung richtig war, dass durch Lösen einer doppelten Bindung im Benzolkern die Vereinigung des Kohlenwasserstoffs mit dem Essigsäurerest $(CHCOOH)''$ zu Stande kommt



$$+ N_2CH \cdot CO_2C_2H_5 = \quad >CH \cdot CO_2C_2H_5 + N_2,$$

musste Diazoessigäther auf die Aether ungesättigter Säuren ebenfalls einwirken und zwar z. B. aus Diazoessigäther und Fumarsäureäther nach der Gleichung



$$+ N_2CH \cdot CO_2C_2H_5 = \quad >CHCO_2C_2H_5 + N_2$$

aller Wahrscheinlichkeit nach Trimethylentricarbonsäureäther entstehen.

Die Untersuchung ergab nun in der That, dass die ungesättigten Säuren in der erwarteten Weise unter Stickstoffaustritt mit Diazoessigäther in äquimolecularen Verhältnissen zusammentreten:

$$C_2H_2\begin{cases}CO_2CH_3\\CO_2CH_3\end{cases} + N_2CHCO_2CH_3 = C_3H_3[CO_2CH_3]_3 + N_2$$

Fumarsäureäther. Trimethylentricarbonsäureäther,

$$C_6H_5CH = CH \cdot CO_2C_2H_5 + N_2CHCO_2C_2H_5 =$$

Zimmtsäureäther,

$$C_6H_5 \cdot C_3H_3(CO_2C_2H_5)_2 + N_2$$

Phenyltrimethylendicarbonsäureäther.

Ausserdem bilden aber auch die zunächst entstehenden, stickstoffhaltigen Additionsprodukte von ungesättigtem Säureäther und Diazoessigäther beständige, wohl charakterisirte Körper:

$$\underset{\text{Fumarsäureäther,}}{C_2H_2(CO_2CH_3)_2} + \underset{}{N_2 \cdot CH \cdot CO_2CH_3} = \underset{\text{Fumar-Diazoessigäther}^1),}{N_2C_3H_3 \cdot (CO_2CH_3)_3}$$

$$\underset{\text{Zimmtsäureäther,}}{C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO_2C_2H_5} + N_2 \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5 =$$

$$\underset{\text{Zimmt-Diazoessigäther}^1).}{N_2 \cdot C_6H_5 \cdot C_3H_3(CO_2C_2H_5)_2}$$

Fumar-Diazoessigäther und Zimmt-Diazoessigäther spalten sich beim Destilliren glatt in Stickstoff und die obengenannten Derivate des Trimethylens:

$$\underset{\text{Fumar-Diazoessigäther,}}{N_2C_3H_3(CO_2CH_3)_3} = N_2 + \underset{\text{Trimethylentricarbonsäureäther,}}{C_3H_3(CO_2CH_3)_3}$$

$$\underset{\text{Zimmt-Diazoessigäther,}}{N_2C_6H_5 \cdot C_3H_3 \cdot (CO_2C_2H_5)_2} = N_2 + \underset{\text{Phenyltrimethylendicarbonsäureäther.}}{C_6H_5C_3H_3(CO_2C_2H_5)_2}$$

Mit Mineralsäuren erhitzt zerfallen dagegen diese Additionsprodukte unter Wasseraufnahme, Bildung von Kohlensäure und Hydrazin. Aus Fumar-Diazoessigäther entsteht nebenbei eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure, die aus kochendem Wasser umkrystallisirt den Schmelzpunkt 180° zeigte, also wahrscheinlich Bernsteinsäure, etwa nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Fumar-Diazoessigsäure,}}{N_2 \cdot C_3H_3(CO_2H)_3} + 2\,H_2O = \underset{\text{Hydrazin,}}{N_2H_4} + \underset{\text{Bernsteinsäure.}}{C_2H_4(CO_2H)_2} + 2\,CO_2$$

Fumar-Diazoessigäther und Zimmt-Diazoessigäther verhalten sich demnach vollkommen wie die jüngst von Curtius und Jay[1]) entdeckten Condensationsprodukte des Diamids mit aromatischen Aldehyden. Benzalazin $N_2(CHC_6H_5)_2$, ent-

1) Diese empirischen Bezeichnungen mögen vorläufig statthaft sein.

2) Journ. f. prakt. Chem. (2) 39. 44.

standen aus Benzaldehyd und Hydrazin, spaltet sich beim Erhitzen glatt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzalazin,}}{N_2(CHC_6H_5)_2} = N_2 + \underset{\text{Stilben,}}{(CH \cdot C_6H_5)_2}$$

in Stickstoff und Stilben, beim Kochen mit Säuren dagegen unter Wasseraufnahme in Benzaldehyd und das betreffende Hydrazinsalz:

$$N_2 \cdot (CHC_6H_5)_2 + 2\,H_2O = N_2H_4 + 2\,C_6H_5 \cdot CHO.$$

Nach seiner Bildung wird dem Benzalazin eine der folgenden zwei Constitutionsformeln zukommen:

I.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH = N \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5 \cdot CH = N \end{array}$$

vielleicht unter Umständen sich umlagernd in

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH - N \\ \qquad\quad | \qquad\quad \| \\ C_6H_5 \cdot CH - N \end{array}$$

oder

II.

$$C_6H_5 \cdot CH \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{array} CH \cdot C_6H_5.$$

Fumar- und Zimmt-Diazoessigäther besitzen wahrscheinlich eine analoge Constitution, deren Bildungsweise im Folgenden ihren ungezwungenen Ausdruck findet:

I.

$$\underset{\text{Fumar- oder Zimmtäther,}}{\begin{array}{l} X \cdot CH \\ \quad \| \\ X \cdot CH \end{array}} + \underset{\text{Diazoessigäther}}{\begin{array}{l} CH \cdot CO_2C_2H_5 \\ | \diagdown \\ N \diagup\!\!\diagup N \end{array}} = \begin{array}{l} X \cdot CH - CH \cdot CO_2C_2H_5 \\ \quad | \qquad\qquad \diagdown \\ X \cdot CH - N \diagup \end{array}$$

oder

II.

$$\begin{array}{l} X \cdot CH \\ \quad \| \\ X \cdot CH \end{array} + \begin{array}{l} N \diagdown \\ \| \\ N \diagup \end{array} CH \cdot CO_2C_2H_5 = \begin{array}{l} X \cdot CH - N \diagdown \\ \qquad\qquad\quad \diagdown CH \cdot CO_2C_2H_5 - \\ X \cdot CH \quad N \diagup \end{array}$$

Nach dieser Anschauung würden die Körper also einen fünfgliedrigen Ring, bestehend aus drei Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen, enthalten und demgemäss nach der Nomenclatur von O. Widman[1]) Derivate eines Diazols sein. Ob Formel I oder II ein richtigeres Bild der Verbindungen gibt, darüber müssen erst weitere Untersuchungen Aufschluss bringen; die bislang ermittelten Thatsachen sprechen mehr zu Gunsten der ersteren. Noch weniger Bestimmtes lässt sich einstweilen über die Art der Sättigung der Affinitäten zwischen den fünf Atomen des Ringes aussagen.

Eine gewisse Analogie in der Entstehung zeigen die beschriebenen stickstoffhaltigen Körper mit den Cinnolinderivaten (nach der Nomenclatur von Widman Abkömmlinge des Orthodiazins), welche aus Orthodiazophenylpropiolsäure[2]) und aus Diazopropenylbenzoësäure[3]) unter Wasseraustritt (entsprechend der Constitution der aromatischen Diazoverbindungen) erhalten werden. Doch spalten hier die Produkte den Stickstoff beim Erhitzen nicht ab, sondern sind vollkommen beständig.

1) Journ. f. prakt. Chem. (2) 38. 185.
2) v. Richter, Ber. d. d. chem. Ges. XVI. 677.
3) O. Widman, Ber. d. d. chem. Ges. XVII. 724.

Experimenteller Theil.

I. Fumarsäuredimethyläther und Diazoessigmethyläther.

Gleiche Moleküle Fumarsäuredimethyläther und Diazoessigmethyläther werden unter Rückfluss langsam auf dem Wasserbade erwärmt. Bei etwa 60° tritt Lösung des Fumaräthers ein und bald darauf beginnt in der goldgelben Flüssigkeit eine Reaktion, die sich durch eine sehr geringe Gasentwicklung und allmählige Entfärbung bemerkbar macht; ferner ist eine bedeutende Wärmeentwicklung zu beobachten, die unter Umständen sogar zeitweiliges Abkühlen erfordert. Das Produkt, welches bei richtig geleiteter Operation nahezu farblos ist und mit verdünnter Schwefelsäure keine Stickstoffentwicklung geben darf, wird von geringen Mengen nicht in Reaktion getretenen Fumarsäureäthers durch Einleiten von Wasserdampf befreit, mit Aether aufgenommen und durch Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibt ein dickes Oel von schwach gelblicher Farbe, welches das nur noch wenig verunreinigte Additionsprodukt von Diazoessig- und Fumarsäuredimethyläther repräsentirt. Die Stickstoffbestimmungen I und II wurden mit Material aus verschiedenen Darstellungen durchgeführt.

I. 0,4336 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 41,7 ccm Stickstoff bei 26° und 742 mm.

II. 0,3615 g Substanz gaben wie oben verbrannt 36,1 ccm Stickstoff bei 25° und 740 mm.

Berechnet für $C_9H_{12}N_2O_6$	Gefunden	
	I.	II.
N 11,5	10,4	10,8%

Fumar-Diazoessigmethyläther konnte bisher nur als schwerflüssiges Oel erhalten werden. Dasselbe ist nicht in allen Verhältnissen mit Aether mischbar, aber leicht löslich in heissem Wasser. Entfärbt in wässeriger Sodalösung sofort Permanganat.

Fumar-Diazoessigmethyläther löst sich in wässeriger oder alkoholischer Kalilauge unter vorübergehender intensiver Gelbfärbung leicht auf. Man erhält ein farbloses Kalisalz, aus dem die zugehörige, stickstoffhaltige Säure einstweilen nur als gelbliche, schlecht krystallisirte Masse durch Ausziehen der angesäuerten Salzlösung mittels Aether isolirt werden konnte. Die Säure erlitt schon bei 150° Zersetzung und schmolz bei 220° unter heftiger Gasentwicklung und Braunfärbung. Das Barytsalz ist leicht löslich.

Fumar-Diazoessigmethyläther gibt durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren neben einer nichtflüchtigen Säure, wie oben erwähnt wahrscheinlich Bernsteinsäure, und unter Kohlendioxydentwicklung das betreffende Hydrazinsalz. Nach dem Erkalten scheiden sich, falls Schwefelsäure zu dem Versuche verwendet wurde, farblose Kryställchen von schwer löslichem Hydrazinsulfat ab. Aus der überstehenden sauren Flüssigkeit lässt sich durch Schütteln mit einigen Tropfen Benzaldehyd in Wasser unlösliches Benzalazin als schwach gefärbte Krystallmasse gewinnen. Diese wurde aus kochendem Alkohol umkrystallisirt und in glänzenden, gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 93° erhalten, die alle charakteristischen Eigenschaften zeigten.

(1, 2, 3)-Trimethylentricarbonsäuremethyläther.

Wird Fumar-Diazoessigmethyläther bei gewöhnlichem Druck erhitzt, so beginnt bei 160° eine Gasentwicklung, die etwa bei 200° ihren Höhepunkt erreicht. Neben wenig Kohlensäure, welche ihr Auftreten einem secundären Process

verdankt, entweichen grosse Mengen eines nicht brennbaren das Glimmen eines Spanes nicht unterhaltenden, geruchlosen Gases. Bei weiterem Erhitzen destillirt zwischen 260 und 270° (732 mm) eine farblose Flüssigkeit über, welche nach einiger Zeit zu einem festen Krystallkuchen erstarrt. Grössere Mengen Fumar-Diazoessigmethyläther werden zweckmässig im luftverdünnten Raum destillirt. Die Krystalle, durch Absaugen von noch anhaftendem Oel befreit, wurden aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Zur Verbrennung musste mit chromsaurem Blei gemischt werden.

I. 0,2223 g Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 0,4036 g CO_2 und 0,1239 g H_2O.

II. 0,2535 g Substanz gaben wie oben verbrannt 0,4617 g CO_2 und 0,1324 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{12}O_6$	Gefunden I.	II.
C	50,0	49,5	49,7 %
H	5,6	6,2	5,8 %.

Da die Substanz bei gewöhnlichem Druck unter partieller Kohlensäureabspaltung siedet, ergaben die Dampfdichtebestimmungen nach V. Meyer keine ganz scharfen Zahlen. Dieselben wurden im Phenanthrendampf in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt.

I. 0,0860 g Substanz gaben 10,4 ccm verdrängten Stickstoff bei 17° und 742 mm.

II. 0,0857 g Substanz gaben 10,7 ccm bei 20° und 732 mm.

	Berechnet für $C_9H_{12}O_6$	Gefunden I.	II.
Dampfdichte	7,48	7,09	7,08 %
Moleculargewicht	216	205	204.

Diese Ergebnisse führen also zur Formel $C_9H_{12}O_6$ und darf der Körper gemäss seiner Entstehung und seiner Eigen-

schaften als symmetrischer Trimethylentricarbonsäuremethyläther betrachtet werden.

(1, 2, 3)-Trimethylentricarbonsäuremethyläther krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln; Schmelzpunkt 61°, Siedepunkt 267° (732 mm), 224° (180 mm). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, kann auch aus kochendem Wasser in Nadeln erhalten werden.

Brom wirkt auf die Eisessiglösung des Aethers in der Kälte nicht ein. Werden einige Krystalle des Aethers in verdünnte wässrige Sodalösung gegeben und darauf ein Tropfen Kaliumpermanganat eingetragen, so behält die Lösung mehrere Stunden die violettrothe Farbe; ein Vergleich mit Fumarsäuredimethyläther ergab, dass in letzterem Fall die Entfärbung momentan erfolgt und überhaupt keine violettrothe, sondern sofort eine braune Lösung erhalten wird[1]).

(1, 2, 3)-Trimethylentricarbonsäure.

Zur Verseifung des Aethers wird am Besten alkoholische Kalilauge verwendet. Schon in der Kälte beginnt nach kurzer Zeit eine Ausscheidung des weissen Kalisalzes. Schliesslich wird auf dem Wasserbad eingedampft, mit Schwefelsäure versetzt und durch Aether extrahirt. Die Säure lässt sich aus kochendem Aether umkrystallisiren. Die Analysen sind mit Producten getrennter Darstellungen durchgeführt:

I. 0,1756 g Substanz mit Bleichromat verbrannt gaben 0,2676 g CO_2 und 0,0631 g H_2O.

II. 0,1031 g Substanz gaben ebenso verbrannt 0,1556 g CO_2 und 0,0378 g H_2O.

	Berechnet für $C_6H_6O_6$	Gefunden I.	II.
C	41,4	41,6	41,2 %
H	3,45	4,0	4,1 %.

1) Vergl. v. Baeyer, Ann. Chem. 245, 148.

(1, 2, 3)-Trimethylentricarbonsäure krystallisirt aus Aether in farblosen, harten, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nädelchen, schmilzt bei 220° und erstarrt nach dem Erkalten wieder krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Aether.

Von Salzen wurden erhalten: das Ammonsalz in farblosen, leicht löslichen Blättchen krystallisirt, das Barytsalz als schwer löslicher Niederschlag, das Kupfersalz als blaugrüne flockige Fällung, die bald körnig wird. Charakteristisch ist das Verhalten des Calciumsalzes, welches in kaltem Wasser leicht löslich ist, beim Erwärmen sich aber erst als Trübung, dann in schönen, anisotropen Kryställchen ausscheidet. Das Silbersalz ist in Wasser schwer löslich; eine Metallbestimmung bestätigte die dreibasische Natur der Säure (gef. 64.7 Silber, ber. 65,5%).

Dass die beschriebene Verbindung thatsächlich als Trimethylenderivat aufzufassen ist und keine ungesättigten Kohlenstoffaffinitäten enthält, scheint mir aus dem Verhalten gegen Brom und besonders gegen Permanganat hervorzugehen. Brom direct auf die Säure getropft, lässt dieselbe völlig unverändert; ebensowenig wirkt es in essigsaurer Lösung. Trimethylentricarbonsäure reducirt selbst nach 15stündigem Stehen in alkalischer Lösung Permanganat nicht. Fumarsäure wird dagegen momentan oxydirt.

Nach ihrer Entstehung muss diese Trimethylentricarbonsäure symmetrische Constitution besitzen und sollte demnach mit der von Perkin jun. aus (1, 1, 2, 3)-Trimethylentetracarbonsäure durch Kohlendioxydabspaltung erhaltenen (1, 2, 3)-Säure[1]) identisch sein. In der That stimmt sie in sämmtlichen oben beschriebenen Eigenschaften mit derselben völlig überein, mit Ausnahme des Schmelzpunktes. Perkin fand

1) Ber. d. d. chem. Ges. XVII. 1655. Journ. of the chem. Soc. 1885. I. 827.

denselben bei seiner Säure zwischen 150 und 153°, während die von mir erhaltene bei 220° schmilzt. Wie dieser Unterschied zu erklären, mag vorläufig dahin gestellt bleiben, indessen ist zu berücksichtigen, dass Perkin seine Säure infolge Materialmangels nicht umzukrystallisiren vermochte[1]).

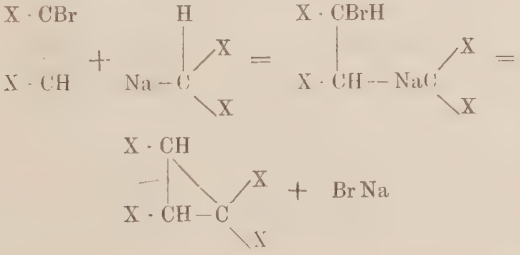
Von den übrigen bekannten dreibasischen Säuren der Formel $C_6H_6O_6$ zeigt noch die von Schacherl aus Brommaleïnäther und Natriumäthylmalonat schliesslich unter Kohlendioxyd-Abspaltung dargestellte sog. Pseudoaconitsäure[2]) in mancher Hinsicht Aehnlichkeit mit der von mir erhaltenen Säure; sie schmilzt bei 217°.

Anhydrid der Trimethylentricarbonsäure $C_3H_3\begin{cases}COOH\\CO\\CO\end{cases}>O$.

Wird Trimethylentricarbonsäure im luftverdünnten Raume erhitzt, so beginnt, bald nachdem die Masse geschmolzen,

1) Es muss hier auch darauf hingewiesen werden, dass die Existenz von zwei geometrisch isomeren (1, 2, 3)-Trimethylentricarbonsäuren vorauszusehen ist, nemlich einer $I^{cis}_{1,2,3}$Säure und einer $I^{cis,\,trans}_{1,2,3}$-Säure. Aus Fumarsäure und Diazoessigäther könnte, falls Umlagerungen ausgeschlossen sind, nur die zweite entstehen.

2) Ann. Chem. Pharm. 229. 89. Im Hinblick auf die von Claisen und Komnenos (Ann. Chem. Pharm. 218. 158) sowie von Michael (Journ. f. prakt. Chem. [2] 35. 349) dargelegte Einwirkung von Malonäther auf ungesättigte Verbindungen erscheint es nicht ausgeschlossen, dass beide Säuren identisch sind; die Reaction von Schacherl könnte etwa in folgender Weise verlaufen:



eine geringe Zersetzung, die sich durch Kohlensäureentwicklung bemerkbar macht; bei etwa 240° erfolgt Wasserabspaltung und bei 266° (75 mm) destillirt ein farbloses Oel, das sogleich krystallinisch erstarrt. Auf diese Weise wurden z. B. aus 0,5 g der Tricarbonsäure 0,3 g der neuen Verbindung gewonnen. Der Körper wurde aus kochendem Aether umkrystallisirt, die Lösung reagirte stark sauer.

0,2471 g Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 0,4159 g CO_2 und 0,0658 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_4O_5$		Gefunden
C	46,15	45,9%
H	2,6	2,96%.

Die neue Verbindung ist also lediglich um ein Molecül Wasser ärmer als Trimethylentricarbonsäure und demnach als ein Anhydrid von der Zusammensetzung

$$C_3H_3\begin{cases}COOH\\CO\\CO\end{cases}>O$$

aufzufassen.

Die Bildung dieses Anhydrids unterstützt die schon aus der Entstehung abgeleitete Annahme, dass die beschriebene Trimethylentricarbonsäure symmetrische Constitution besitzt. (1, 1, 2)-Trimethylentricarbonsrure führt bekanntlich beim Erhitzen unter Kohlendioxyd-Abspaltung zur (1, 2)-Dicarbonsäure bezw. deren Anhydrid [1]).

Trimethylentricarbonsäureanhydrid krystallisirt aus Aether in kleinen, harten Prismen, Schmelzpunkt 186—189°, Siedepunkt 265° (75 mm). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, etwas weniger leicht in Aether. Das Baryt-, Blei- und Silbersalz sind weisse Niederschläge, das Kupfersalz ist von blauer Farbe und ziemlich löslich, das Kalksalz sowohl in kaltem wie heissem Wasser leicht löslich.

1) Conrad und Guthzeit, Ber. d. d. chem. Ges. XVII. 1185.

II. Zimmtsäureäthyläther und Diazoessigäthyläther.

25 g Diazoessigäthyläther wurden mit 37 g Zimmtäthyläther unter Rückfluss im Oelbade erst auf 110°, dann langsam bis 130° erwärmt, im Ganzen zwei Stunden. Das erhaltene röthlichgelbe Oel erstarrt innerhalb eines Tages zu einer festen Masse, welche abgesaugt direct 33 g fast farblose Krystalle (55 % der Theorie) lieferte. Einmal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt sind dieselben rein.

I. 0,2485 g Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 0,5676 g CO_2 und 0,1459 g H_2O.

II. 0,2859 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 25,3 ccm Stickstoff bei 19° und 736 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{18}N_2O_4$	Gefunden I.	II.
C	62,1	62,3	—%
H	6,2	6,5	—%
N	9,7	—	9,85%

Die nach Raoult's Methode ausgeführten Moleculargewichtsbestimmungen durch Erniedrigung des Erstarrungspunktes einer Lösung in Benzol (T=49°) führten zu folgendem Ergebniss:

I. Versuch. Erstarrungspunkt des Benzols: 5,93°. Angewandt 1,064 g Substanz in 26,16 g Benzol.

II. Versuch. Erstarrungspunkt des Benzols: 5,97°. Angewandt 1,045 g Substanz in 26,075 g Benzol.

I.		II.	
E	C	E	C
5,28	0,65	5,30	0,67
5,27	0,66	5,31	0,66
5,28	0,65	5,30	0,67

	Berechnet für $C_{15}H_{18}N_2O_4$	Gefunden I.	II.
Moleculargewicht	290	307	293.

Die Verbindung ist also durch Vereinigung eines Mole-

cüls Zimmtsäureäther mit einem Molecül Diazoessigäther entstanden, und zwar muss zweifelsohne die Addition des Diazoessigäthers an das Zimmtäthermolecül unter Lösung der doppelten Bindung in der Seitenkette des letzteren erfolgt sein, nicht etwa Anlagerung an den Benzolkern. Vorläufige Versuche haben ergeben, dass Benzoësäureäthyläther von Diazoessigäther viel schwieriger angegriffen wird, als Fumar- oder Zimmtäther.

Zimmt-Diazoessigäthyläther krystallisirt aus Alkohol in schönen, farblosen Prismen; Schmelzpunkt 79°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig; schmilzt unter kochendem Wasser und erstarrt wieder krystallinisch. Wird von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte nicht angegriffen. In alkalischen Flüssigkeiten löst sich die Verbindung wie Fumar-Diazoessigäther unter vorübergehender Gelbfärbung auf. Auf Zusatz von ammoniakalischem Silbernitrat zu einer Lösung des Körpers in verdünntem Weingeist fällt eine gelbe, schwer lösliche Verbindung aus, was die Existenz einer Imidogruppe vermuthen lässt. Bisher konnten für den Silbergehalt keine übereinstimmenden Zahlen erhalten werden.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt Zimmt-Diazoessigäthyläther quantitativ in Stickstoff und Phenyltrimethylendicarbonsäureester. Die Menge des entweichenden Gases wurde mit Hülfe des von Th. Curtius zur Stickstoffbestimmung in fetten Diazoverbindungen auf nassem Wege verwendeten Apparates gemessen.[1])

I. 0,2175 g Substanz gaben bis 300° erhitzt 22,2 ccm Gas bei 24° und 735 mm.

II. 0,2285 g Substanz gaben bis 270° erhitzt 20,8 ccm Gas bei 19° und 742 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{18}N_2O_4$	Gefunden	
	I.	II.
N 9,7	11,1	10,2%

1) Journ. f. pract. Chem. (2) 38. 418.

Zimmt-Diazoessigsäure.

Zur Darstellung der Säure wurde der Aether durch Kochen mit wässriger Natronlauge verseift. Auf Ansäuern mit Schwefelsäure scheidet sich nach dem Erkalten die in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwer lösliche Säure als Haufwerk farbloser, kleiner Nadeln aus. Dieselbe wurde aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

I. 0,3037 g Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 0,6278 g CO_2 und 0,1250 g H_2O.

II. 0,2629 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 28,5 ccm Stickstoff bei 23° und 732 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_4$	Gefunden
C	56,4	56,4%
H	4,3	4,6%
N	12,0	11,8%

Zimmt-Diazoessigsäure schmilzt bei 178° unter starkem Schäumen. Jedoch tritt schon durch anhaltendes Erhitzen auf 130° völlige Zersetzung ein. Löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in kochendem Wasser.

Bromdämpfe werden von der Säure unter Entwicklung von Bromwasserstoff absorbirt. Die viel Brom enthaltende farblose Verbindung schmolz, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, bei 227° unter Zersetzung. Ein Tropfen Permanganat wird von der in überschüssiger Soda gelösten Zimmt-Diazoessigsäure in der Kälte erst nach einiger Zeit entfärbt. Durch die Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig auf Zimmt-Diazoessigsäure erhält man eine in Wasser leicht lösliche, in farblosen Nadeln krystallisirende Säure.

Das Barytsalz der Zimmt-Diazoessigsäure ist leicht löslich in Wasser; das Kupfersalz bildet einen hellgrünen flockigen Niederschlag; das Silbersalz, aus dem Natronsalz durch Silbernitrat erhalten, fällt in schwach gelblichen

Flocken aus, welche in Wasser unlöslich sind; es wurde bei 80° getrocknet.

0,3050 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0,1474 g Silber.

	Berechnet für $C_{11}H_8N_2O_4Ag_2$	Gefunden
Ag	48,2	48,3 %

Merkwürdig erscheint das Verhalten dieses Silbersalzes bei langsamem Erhitzen auf höhere Temperatur. Etwa bei 140° beginnt ein Körper in feinen, farblosen Nadeln zu sublimiren, der aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, in glänzenden Blättchen erhalten wird, bei 228° schmilzt, nachher wieder krystallinisch erstarrt und sehr viel Stickstoff enthält, vermuthlich das Anhydrid der Säure. Das Silbersalz zerfällt also beim Erhitzen nicht wie der zugehörige Aether unter Abspaltung von gasförmigem Stickstoff.

(1, 2, 3)-Phenyltrimethylendicarbonsäure-Aethyläther.

12 g Zimmt-Diazoessigäthyläther wurden im luftverdünnten Raum erhitzt. Es trat heftige Stickstoffentwicklung ein und zwischen 256 und 257° (120 mm) destillirten 7,3 g eines nahezu farblosen Oeles (67 % der Theorie), das nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

0,1968 g Substanz gaben im Schiffchen verbrannt 0,4931 g CO_2 und 0,1235 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{18}O_4$	Gefunden
C	68,7	68,34 %
H	6,9	7,0 %

Phenyltrimethylendicarbonsäure-Aethyläther bildet ein dickes Oel von schwachem Geruch, das unter 120 mm Druck bei 256—257° siedet. Versuche, die Dampfdichte im Schwefeldampf oder im Bleibad in einer Stickstoffatmosphäre zu

ermitteln, scheiterten an vollständiger Zersetzung der Substanz. Auf Grund der analogen Bildungsweise dieses Körpers mit dem oben beschriebenen Trimethylentricarbonsäureester sowie aus dem gesammten chemischen Verhalten ist zu folgern, dass in der That auch hier ein Trimethylenderivat vorliegt.

Brom wirkt auf die Eisessiglösung des Phenyltrimethylendicarbonsäureesters in der Kälte nicht ein, während Zimmtäthyläther unter denselben Bedingungen nach kurzer Zeit Entfärbung veranlasst. Permanganat bei Gegenwart von Soda wird erst nach einiger Zeit reducirt, während durch Zimmtäthylester der Farbenumschlag nach wenigen Secunden eintritt.

(1, 2, 3)-Phenyltrimethylendicarbonsäure.

Der Aether wurde durch anhaltendes Kochen mit Natronlauge verseift, die Lösung mit Schwefelsäure übersättigt und die gebildete Säure durch Aether extrahirt. Die Verbindung, aus kochendem Alkohol umkrystallisirt und bei 110° getrocknet, ergab folgende Zahlen:

0,1567 g Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0,3677 g CO_2 und 0,0750 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_4$	Gefunden
C	64,1	64,0 %
H	4,85	5,3 %

Phenyltrimethylendicarbonsäure wird aus Alkohol in farblosen Prismen erhalten; Schmelzpunkt 175°. Erstarrt nach dem Erkalten sofort wieder krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger leicht in Wasser. Permanganat wird in der Kälte nicht entfärbt.

Dieselbe Säure müsste sich durch Einwirkung von Natriummalonester auf Dibromhydrozimmtsäure und nachträgliche Kohlensäureabspaltung darstellen lassen, ein Weg, dessen

Verfolg Conrad und Guthzeit (Ber. d. d. chem. Ges. XVII. 1188) in Aussicht stellen.

Durch Erhitzen der Phenyltrimethylendicarbonsäure über den Schmelzpunkt lässt sich Kohlendioxyd abspalten, bei 340° destillirt ein farbloses Oel, das krystallinisch erstarrt.

Diese Substanz, welche sehr wahrscheinlich die Phenyltrimethylenmonocarbonsäure repräsentirt, wird am besten durch Erhitzen von Phenyltrimethylendicarbonsäure im luftverdünnten Raum dargestellt. Unter 190 mm Druck destillirt sie bei 282° über. Wird aus Aether in farblosen Krystallen von Briefcouvert-Form erhalten. Schmelzpunkt 134°. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer. Das Ammonsalz bildet krystallinische Krusten; das weisse Silbersalz ist schwer löslich in Wasser; Baryt- und Calciumsalz sind weisse Niederschläge, von denen besonders das letztere schwer löslich ist. Das Kupfersalz fällt mit himmelblauer Farbe aus.

Permanganat bleibt in der Kälte auch nach 15 Stunden ohne Einwirkung auf die Verbindung.